

jp2000219997/pn

L1 ANSWER 1 OF 1 JAPIO (C) 2003 JPO on STN
ACCESSION NUMBER: 2000-219997 JAPIO
TITLE: MEMBER FOR TURBINE COMBUSTION PART
INVENTOR: MATSUYOSHI HIROAKI; KAWASAKI SHINICHI
PATENT ASSIGNEE(S): OSAKA GAS CO LTD
PATENT INFORMATION:

PATENT NO	KIND	DATE	ERA	MAIN IPC

JP 2000219997	A	20000808	Heisei	C25D015-02

APPLICATION INFORMATION

STN FORMAT:	JP 1999-321361	19991111
ORIGINAL:	JP11321361	Heisei
PRIORITY APPLN. INFO.:	JP 1998-335201	19981126
SOURCE:	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN (CD-ROM), Unexamined Applications, Vol. 2000	

INT. PATENT CLASSIF.:

MAIN:	C25D015-02
SECONDARY:	F02C007-00

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To make high-temperature corrosion degradation and thermal degradation hand by generate by providing a composite plated film containing inorganic particles on a metallic base.

SOLUTION: Inorganic particles preferably include Al₂O₃, ZrO₂, stabilized ZrO₂, SiO₂, TiO₂, Y₂O₃, CeO₂, SiC, Si₃N₄, and their average grain size is preferably $\leq 2 \mu\text{m}$. A matrix metal of a composite plated film preferably includes Ni metal, Ni alloy, Co metal and Co alloy. The thickness of the plated film is generally 1-1000 μm . The quantity of the inorganic particles contained in the plated film is preferably about 10-60 vol.% with the whole film as the reference. A member for a turbine combustion part obtained by forming the composite plated film on the metallic base, can be preferably used for, for example, a combustor, a rotor blade, a stator blade, a shroud or a turbine casing.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-219997

(P2000-219997A)

(43) 公開日 平成12年8月8日(2000.8.8)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト* (参考)
C 2 5 D 15/02		C 2 5 D 15/02	F
F 0 2 C 7/00		F 0 2 C 7/00	C

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平11-321361

(22) 出願日 平成11年11月11日(1999. 11. 11)

(31) 優先権主張番号 特願平10-335201

(32) 優先日 平成10年11月26日(1998. 11. 26)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000000284

大阪瓦斯株式会社

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

(72) 発明者 松好 弘明

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

大阪瓦斯株式会社内

(72) 発明者 川崎 真一

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

大阪瓦斯株式会社内

(74) 代理人 100065215

弁理士 三枝 英二 (外8名)

(54) 【発明の名称】 タービン燃焼部用部材

(57) 【要約】

【課題】 高温腐食劣化、熱劣化等が生じ難いタービン燃焼部用部材であって、簡便な方法で低コストで製造することができ、しかも複雑な形状部分にも適用できる材料を提供する。

【解決手段】 無機微粒子を含有する複合メッキ皮膜を金属基体上に有するタービン燃焼部用部材。

【特許請求の範囲】

【請求項1】無機微粒子を含有する複合メッキ皮膜を金属基体上に有するタービン燃焼部用部材。

【請求項2】無機微粒子が、 Al_2O_3 、 Cr_2O_3 、 Fe_2O_3 、 ZrO_2 、安定化 ZrO_2 、 SiO_2 、 TiO_2 、 ThO_2 、 Y_2O_3 、 CeO_2 、 BeO 、 HfO_2 、 MgO 、 CdO 、 SiC 、 TiC 、 WC 、 VC 、 ZrC 、 TaC 、 Cr_3C_2 、 B_4C 、 BN 、 TiN 、 Si_3N_4 、 AlN 、 ZrB_2 、 WSi_2 、 CaF_2 、 La_2O_3 、 Pr_2O_3 、 Pm_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Sc_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Eu_2O_3 、炭素材料及び黒鉛から選ばれた少なくとも一種である請求項1に記載のタービン燃焼部用部材。

【請求項3】複合メッキ皮膜のマトリックス金属が、ニッケル金属、ニッケル合金、コバルト金属又はコバルト合金である請求項1又は2に記載のタービン燃焼部用部材。

【請求項4】無機微粒子の平均粒子径が $2\mu m$ 以下である請求項1～3のいずれかに記載のタービン燃焼部用部材。

【請求項5】燃焼器、動翼、静翼、シュラウド又はタービンケーシング用の部材である請求項1～4のいずれかに記載のタービン燃焼部用部材。

【請求項6】請求項1～5のいずれかの部材を備えたタービン。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、タービン燃焼部用部材、及び該部材を備えたタービンに関する。

【0002】

【従来の技術】近年、コージェネレーション等で用いられているタービン等においては、エネルギー変換効率向上のために、高温での運転や稼働時間の長期化が行われている。この様な過酷な運転条件下では、タービンの燃焼部等の様に、特に高温ガスが流通する部分の金属部材については、主に酸素による高温腐食劣化、熱劣化などが発生して、実用上の大きな問題となっている。

【0003】これら金属部材の高温腐食劣化、熱劣化等を抑制するために、部材の構成材料として、ニッケル系合金等の耐熱性金属を用いることが提案されている。しかしながら、ニッケル系合金には、高価であり、加工性に劣るという欠点がある。

【0004】更に、金属部材に代えて、セラミックス部材を用いたタービンの開発も進められているが、セラミックス部材には、金属部材に比べて耐熱性に優れているものの、脆いという欠点がある。

【0005】さらにまた、金属材料とセラミック材料のそれぞれおの利点を有効に利用すべく、セラミックコーティングした金属部材の使用も試みられている。金属部材にセラミックスをコーティングする方法としては、一般に溶射法が広く採用されている。しかしながら、溶射

法は、大がかりな装置を必要とし、しかも複雑な形状の部材には適用できないという制約がある。更に、溶射によって形成されるセラミックコーティング皮膜と金属部材とは、熱膨張率が大きく異なるために、熱履歴によってセラミックコーティング皮膜の剥離、損傷等が生じ易いという大きな問題もある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の主な目的は、高温腐食劣化、熱劣化等が生じ難いタービン燃焼部用部材であって、簡便な方法で低コストで製造することができ、しかも複雑な形状部分にも適用できる材料を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記した如き課題に鑑みて鋭意研究を重ねた結果、無機微粒子を含有する複合メッキ皮膜を金属基体上に耐熱コーティング皮膜として形成した材料は、上記目的を達成し得るものであることを見出し、ここに本発明を完成するに至った。

【0008】即ち、本発明は、下記のタービン燃焼部用部材、及びタービンを提供するものである。

(1) 無機微粒子を含有する複合メッキ皮膜を金属基体上に有するタービン燃焼部用部材。

(2) 無機微粒子が、 Al_2O_3 、 Cr_2O_3 、 Fe_2O_3 、 ZrO_2 、安定化 ZrO_2 、 SiO_2 、 TiO_2 、 ThO_2 、 Y_2O_3 、 CeO_2 、 BeO 、 HfO_2 、 MgO 、 CdO 、 SiC 、 TiC 、 WC 、 VC 、 ZrC 、 TaC 、 Cr_3C_2 、 B_4C 、 BN 、 TiN 、 Si_3N_4 、 AlN 、 ZrB_2 、 WSi_2 、 CaF_2 、 La_2O_3 、 Pr_2O_3 、 Pm_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Sc_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Eu_2O_3 、炭素材料及び黒鉛から選ばれた少なくとも一種である上記項1に記載のタービン燃焼部用部材。

(3) 複合メッキ皮膜のマトリックス金属が、ニッケル金属、ニッケル合金、コバルト金属又はコバルト合金である上記項1又は2に記載のタービン燃焼部用部材。

(4) 無機微粒子の平均粒子径が $2\mu m$ 以下である上記項1～3のいずれかに記載のタービン燃焼部用部材。

(5) 燃焼器、動翼、静翼、シュラウド又はタービンケーシング用の部材である上記項1～4のいずれかに記載のタービン燃焼部用部材。

(6) 上記項1～5のいずれかの部材を備えたタービン。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明のタービン燃焼部用部材は、無機微粒子を含有する複合メッキ皮膜を金属基体上に形成したものである。

【0010】本発明の部材の基体となる金属の種類としては、通常、タービン燃焼部を形成する金属であれば良く、例えば、鉄、鉄合金（炭素鋼、特殊鋼、耐熱鋼、ステンレス鋼など）、銅、銅合金、ニッケル、ニッケル合

金、コバルト、コバルト合金等が挙げられる。

【0011】このような金属基体上に無機微粒子を含有する複合メッキ層を形成する方法としては、無機微粒子を含有する電解メッキ液又は無電解メッキ液を用いて、常法に従ってメッキ処理を行えばよい。

【0012】無機微粒子としては、例えば、 Al_2O_3 、 Cr_2O_3 、 Fe_2O_3 、 ZrO_2 、安定化 ZrO_2 、 SiO_2 、 TiO_2 、 ThO_2 、 Y_2O_3 、 CeO_2 、 BeO 、 HfO_2 、 MgO 、 CdO 、 SiC 、 TiC 、 WC 、 V_2O_5 、 ZrC 、 TaC 、 Cr_3C_2 、 B_4C 、 BN 、 TiN 、 Si_3N_4 、 AlN 、 ZrB_2 、 WSi_2 、 CaF_2 、 La_2O_3 、 Pr_2O_3 、 Pm_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Sc_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Eu_2O_3 、炭素材料、黒鉛等を挙げることができる。これらの無機微粒子は、一種単独又は二種以上混合して用いることができる。これらの内で、特に、断熱性、強度、耐熱性等を向上させる作用が大きい点から、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、安定化 ZrO_2 、 SiO_2 、 TiO_2 、 Y_2O_3 、 CeO_2 、 SiC 、 Si_3N_4 等が好適である。尚、 ZrO_2 については、単独では、室温で単斜晶、 $1000\sim1200^\circ C$ で正方晶、約 $2000^\circ C$ 以上

で立方晶となり、相変態に伴う寸法変化を生じることから、使用雰囲気温度が $900^\circ C$ 程度以下の場合には、そのまま使用することができるが、 $900^\circ C$ を上回るような高温雰囲気で使用する場合には、 Y_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 CeO_2 、 Nd_2O_3 、 Sc_2O_3 等を添加して立方晶として安定化した安定化 ZrO_2 を用いることが好ましい。

【0013】無機微粒子の粒子径については、特に限定的ではないが、複合メッキ液中及び複合メッキ皮膜中での分散の均一性を確保する点から、平均粒子径 $2\mu m$ 程度以下が好ましい。

【0014】複合メッキ皮膜のマトリックス金属としては、特に限定はなく、上記した無機微粒子を分散析出し得る金属であれば良いが、強度、耐熱性、熱伝導性等の面からは、ニッケル金属、ニッケル合金、コバルト金属、コバルト合金等が好ましい。ニッケル合金及びコバルト合金については、いずれも特に限定はなく、公知のメッキ液を用いて形成し得る合金であれば良く、タービン燃焼部の使用雰囲気において耐熱性を有する合金を適宜選択して用いればよい。このようなニッケル合金として

は、ニッケル-リン、ニッケル-ホウ素、ニッケル-コバルト、ニッケル-マンガン、ニッケル-鉄、ニッケル-コバルト-リン等を例示でき、コバルト合金としては、コバルト-リン、コバルト-ホウ素、コバルト-ニッケル、コバルト-ニッケル-リン等を例示できる。

【0015】複合メッキ皮膜の厚さについては、部材の材質及び形状、該部材を使用する環境、マトリックス金属の種類などにより異なるが、通常、 $1\sim1000\mu m$ 程度とすればよい。

【0016】また、複合メッキ皮膜中に含有される無機

微粒子の量については、特に限定的ではないが、複合メッキ皮膜全体を基準として、体積分率で $10\sim60\%$ 程度とすることが好ましい。

【0017】複合メッキ皮膜を形成する方法については特に限定はなく、無機微粒子を分散させた電解メッキ液又は無電解メッキ液を用いて、常法によりメッキ皮膜を形成すればよい。

【0018】電解メッキ液及び無電解メッキ液の種類についても特に限定はなく、公知の各種組成の電解メッキ液又は無電解メッキ液中に、上記無機微粒子を分散させたメッキ液を用いればよい。メッキ液中には、無機微粒子を安定に分散させるために、必要に応じて、界面活性剤等を添加することができる。

【0019】メッキ液中での無機微粒子の分散量についても特に限定はなく、上記した範囲の無機微粒子が析出する量とすればよいが、通常、 $1\sim500g/l$ 程度とすることが好ましい。

【0020】メッキ方法としては、常法に従って、脱脂、酸洗等の前処理を行った後、電解メッキ又は無電解メッキを行えばよい。電解メッキ又は無電解メッキは、通常、無機微粒子を均一に分散させるために、適当な方法でメッキ液を攪拌しつつ行うことが好ましい。また、基体に対する複合メッキ皮膜の密着性を向上させるために、必要に応じて、公知の方法によりストライクメッキを行った後、複合メッキ皮膜を形成しても良い。更に、無機微粒子を含まない通常の電解メッキ皮膜又は無電解メッキ皮膜を形成した後、複合メッキ皮膜を形成しても良い。無電解メッキに対する触媒活性のない基体上に直接無電解メッキを行う場合には、常法に従って、触媒を付与した後、無電解メッキを行えばよい。

【0021】このような電解メッキ法又は無電解メッキ法によれば、簡単な方法でしかも低コストでタービン燃焼部用部材を得ることができる。そして、複合メッキ皮膜が形成されたタービン燃焼部用部材は、高温腐食劣化、熱劣化等が生じ難いものとなる。

【0022】特に、無電解メッキ法によれば、複雑な形状の部材についても、簡単に均一な複合メッキ皮膜を形成できる。また、電解メッキ方法による場合にも、適当な補助電極を用いることによって、複雑な形状の部材についても均一なメッキ皮膜を形成することができる。

【0023】電解メッキ法によって複合メッキ皮膜を形成する方法の一例として、スルファミン酸ニッケルメッキ液を用いた場合の浴組成及びメッキ条件の一例を以下に記載する。

*スルファミン酸ニッケルメッキ液

スルファミン酸ニッケル	250~500 g/l
塩化ニッケル	0~50 g/l
ホウ酸	30~40 g/l
無機微粒子	1~500 g/l
pH	3.5~4.5

温度 25~70℃
陰極電流密度 0.5~15 A/dm²
また、無電解メッキ法によって複合メッキ皮膜を形成する場合には、公知の組成の無電解メッキ液に無機微粒子を分散させて、通常は無電解メッキ条件と同様にして複合メッキ皮膜を形成すればよい。本発明での使用に適する無電解メッキ液としては、無電解ニッケル-ホウ素メッキ液、無電解コバルト-ホウ素メッキ液、無電解ニッケル-リンメッキ液、無電解コバルト-リンメッキ液等を例示できる。これらの内で、特に、無電解ニッケル-ホウ素メッキ液と無電解コバルト-ホウ素メッキ液については、耐熱性に優れた皮膜を形成し易い点で有利である。

【0024】上記した各種の方法で金属基体上に複合メッキ皮膜を形成することによって、本発明のタービン燃焼部用部材を得ることができる。

【0025】本発明の部材を適用するタービン燃焼部としては、例えば、タービンの燃焼器、動翼、静翼、シュラウド、タービンケーシング等を挙げることができる。本発明の部材は、これらの燃焼部の材料として、有効に用いることができる。

【0026】

【発明の効果】本発明のタービン燃焼部用部材は、高温腐食劣化、熱劣化等が生じ難いものであり、簡便な方法で低コストで製造することができる。

【0027】また、本発明で採用するメッキ法によれば、複雑な形状部分の部材であっても、簡単に製造することができる。

【0028】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。

【0029】

【実施例1】下記のように、電解メッキを行った。

1) ニッケルストライクメッキ液の調製

以下のような組成を有するメッキ液を調製した。

【0030】

塩化ニッケル 245 g/l

塩酸 120 g/l

2) 電解ニッケル-SiO₂複合メッキ液の調製

SiO₂微粒子(平均粒子径1μm、株式会社アドマテックス製)を電解ニッケルメッキ液(組成:スルファミン酸ニッケル360 g/l、塩化ニッケル45 g/l、ホウ酸30 g/l)1リットルに対して100 g添加し、更に界面活性剤としてドデシルトリメチルアンモニウムクロライド(東京化成株式会社製、試薬特級)をSiO₂微粒子1 gに対して5mgの割合で添加して電解複合メッキ液を調製した。

3) メッキ法

以下のものを被メッキ材料として用いた。

・タービン動翼

材質: Ni耐熱合金MAR-M247 (Co: 10重量%, Cr: 9重量%, Mo: 0.8重量%, W: 10重量%, Al: 5.5重量%, Ti: 1.2重量%, C: 0.1重量%含有)

寸法: 高さ52mm、幅15mm、奥行き40mm

・タービン静翼

材質: Co耐熱合金MAR-M509 (Ni: 10重量%, Cr: 24重量%, W: 7重量%, Ti: 0.2重量%含有)

10 寸法: 高さ25mm、幅15mm、奥行き45mm

・試験片(材質SUS430、50mm×50mm、厚さ0.5mm)

上記の動翼、静翼及び試験片をアルカリ脱脂液で脱脂した後、負極として用いて、以下の方法でメッキを行った。

【0031】まず、上記1)の組成のニッケルストライクメッキ液を含むニッケルストライクメッキ槽を用いて、液温25℃、電流密度10 A/dm²の条件下で2分間のニッケルストライクメッキ処理を行った。

20 【0032】次いで、上記2)の組成の電解ニッケル-SiO₂複合メッキ液を含むメッキ槽を用いて、液温50℃、pH4.2、電流密度1 A/dm²の条件下にスクリュウ攪拌しつつ、膜厚が30μmとなるまで電解メッキを行って、電解ニッケル-SiO₂複合メッキ皮膜を形成させた。メッキ終了後、水洗して乾燥させた。

【0033】試験片を使用して、SiO₂の共析率(容量%)を求めたところ、12容量%であった。

【0034】上記メッキを行った動翼と静翼を2000 Kwガスタービンのタービン第一段(雰囲気温度1150℃)に設置して、1000時間運転を行った。

【0035】1000時間運転後のメッキした動翼と静翼を切断し、断面を金属顕微鏡で分析したところ、メッキ皮膜によりNi合金基材及びCo合金基材が保護され、酸化スケール層はなく、Ni合金基材及びCo合金基材の酸化劣化はなかった。

【0036】

【実施例2】下記のように、電解メッキを行った。

1) 電解ニッケル-Al₂O₃複合メッキ液の調製

Al₂O₃微粒子(平均粒子径0.9μm、株式会社アドマテックス製)を電解ニッケルメッキ液(組成:スルファミン酸ニッケル360 g/l、塩化ニッケル45 g/l、ホウ酸30 g/l)1リットルに対して100 g添加し、更に界面活性剤としてラウリル硫酸ナトリウム(和光純薬株式会社製、試薬特級)をAl₂O₃微粒子1 gに対して10mgの割合で添加して電解複合メッキ液を調製した。

2) メッキ法

実施例1と同様の動翼、静翼及び試験片を実施例1と同様にアルカリ脱脂液で脱脂した後、負極として用いて、ニッケルストライクメッキ処理を行った。

【0037】次いで、上記1)の組成の電解ニッケル- Al_2O_3 複合メッキ液を含むメッキ槽を用いて、液温50℃、pH4、2、電流密度1A/dm²の条件下にスクリュ-攪拌しつつ、膜厚が30μmとなるまで電解メッキを行って、電解ニッケル- Al_2O_3 複合メッキ皮膜を形成させた。メッキ終了後、水洗して乾燥させた。

【0038】試験片を使用して、 Al_2O_3 の共析率(容量%)を求めたところ、22容量%であった。

【0039】上記メッキを行った動翼と静翼を2000Kwガスタービンのタービン第一段(雰囲気温度1150℃)に設置して、1000時間運転を行った。

【0040】1000時間運転後のメッキした動翼と静翼を切断し、断面を金属顕微鏡で分析したところ、メッキ皮膜によりNi合金基材及びCo合金基材が保護され、酸化スケール層はなく、Ni合金基材及びCo合金基材の酸化劣化はなかった。

【0041】

【実施例3】下記のように、電解メッキを行った。

1) 電解ニッケル- Y_2O_3 安定化 ZrO_2 複合メッキ液の調製

Y_2O_3 安定化 ZrO_2 微粒子(Y_2O_3 8重量%含有、平均粒子径1.0μm、株式会社高純度化学製)を電解ニッケルメッキ液(組成:スルファミン酸ニッケル360g/l、塩化ニッケル45g/l、ホウ酸30g/l)1リットルに対して100g添加し、更に界面活性剤として第4級パーフルオロアンモニウム塩(商標メガファックF150、大日本インキ株式会社製)を Y_2O_3 安定化 ZrO_2 微粒子1gに対して30mgの割合で添加して電解複合メッキ液を調製した。

2) メッキ法

実施例1と同様の動翼、静翼及び試験片を、実施例1と同様にアルカリ脱脂液で脱脂した後、負極として用いて、ニッケルストライクメッキ処理を行った。

【0042】次いで、上記1)の組成の電解ニッケル- Y_2O_3 安定化 ZrO_2 複合メッキ液を含むメッキ槽を用いて、液温50℃、pH4、2、電流密度2A/dm²の条件下にスクリュ-攪拌しつつ、膜厚が30μmとなるまで電解メッキを行って、電解ニッケル- Y_2O_3 安定化 ZrO_2 複合メッキ皮膜を形成させた。メッキ終了後、水洗して乾燥させた。

【0043】試験片を使用して、 Y_2O_3 安定化 ZrO_2 の共析率(容量%)を求めたところ、20容量%であった。

【0044】上記メッキを行った動翼と静翼を2000Kwガスタービンのタービン第一段(雰囲気温度1150℃)に設置して、1000時間運転を行った。

【0045】1000時間運転後のメッキした動翼と静翼を切断し、断面を金属顕微鏡で分析したところ、メッキ皮膜によりNi合金基材及びCo合金基材が保護され、酸化スケール層はなく、Ni合金基材及びCo合金

基材の酸化劣化はなかった。

【0046】

【実施例4】1) 電解ニッケル-SiC複合メッキ液の調製

SiC微粒子(平均粒子径1.0μm、株式会社高純度化学製)を電解ニッケルメッキ液(組成:スルファミン酸ニッケル360g/l、塩化ニッケル45g/l、ホウ酸30g/l)1リットルに対して100g添加し、更に界面活性剤として第4級パーフルオロアンモニウム塩(商標メガファックF150、大日本インキ株式会社製)をSiC微粒子1gに対して30mgの割合で添加して電解複合メッキ液を調製した。

2) メッキ法

実施例1と同様の動翼、静翼及び試験片を、実施例1と同様にアルカリ脱脂液で脱脂した後、負極として用いて、ニッケルストライクメッキ処理を行った。

【0047】次いで、上記1)の組成の電解ニッケル-SiC複合メッキ液を含むメッキ槽を用いて、液温50℃、pH4、2、電流密度2A/dm²の条件下にスクリュ-攪拌しつつ、膜厚が30μmとなるまで電解メッキを行って、電解ニッケル-SiC複合メッキ皮膜を形成させた。メッキ終了後、水洗して乾燥させた。

【0048】試験片を使用して、SiCの共析率(容量%)を求めたところ、18容量%であった。

【0049】上記メッキを行った動翼と静翼を2000Kwガスタービンのタービン第一段(雰囲気温度1150℃)に設置して、1000時間運転を行った。

【0050】1000時間運転後のメッキした動翼と静翼を切断し、断面を金属顕微鏡で分析したところ、メッキ皮膜によりNi合金基材及びCo合金基材が保護され、酸化スケール層はなく、Ni合金基材及びCo合金基材の酸化劣化はなかった。

【0051】

【実施例5】1) 電解ニッケル-Si₃N₄複合メッキ液の調製

Si₃N₄微粒子(平均粒子径1.0μm、電気化学工業株式会社製)を電解ニッケルメッキ液(組成:スルファミン酸ニッケル360g/l、塩化ニッケル45g/l、ホウ酸30g/l)1リットルに対して100g添加し、更に界面活性剤としてドデシルトリメチルアンモニウムクロライド(東京化成株式会社製、試薬特級)をSi₃N₄微粒子1gに対して5mgの割合で添加して電解複合メッキ液を調製した。

2) メッキ法

実施例1と同様の動翼、静翼及び試験片を、実施例1と同様にアルカリ脱脂液で脱脂した後、負極として用いて、ニッケルストライクメッキ処理を行った。

【0052】次いで、上記1)の組成の電解ニッケル-Si₃N₄複合メッキ液を含むメッキ槽を用いて、液温50℃、pH4、2、電流密度2A/dm²の条件下にス

クリュー攪拌しつつ、膜厚が $30\mu\text{m}$ となるまで電解メッキを行って、電解ニッケル-Si, N₂複合メッキ皮膜を形成させた。メッキ終了後、水洗して乾燥させた。

【0053】試験片を使用して、Si, N₂の共析率(容量%)を求めたところ、15容量%であった。

【0054】上記メッキを行った動翼と静翼を2000 Kwガスタービンのタービン第一段(雰囲気温度1150℃)に設置して、1000時間運転を行った。

【0055】1000時間運転後のメッキした動翼と静翼を切断し、断面を金属顕微鏡で分析したところ、メッキ皮膜によりNi合金基材及びCo合金基材が保護され、酸化スケール層はなく、Ni合金基材及びCo合金基材の酸化劣化はなかった。

【0056】

【実施例6】1) 電解ニッケル-黒鉛複合メッキ液の調製

人造黒鉛微粒子(平均粒子径 $1.0\mu\text{m}$ 、株式会社エスイーシー製)を電解ニッケルメッキ液(組成:スルファミン酸ニッケル 360g/l 、塩化ニッケル 45g/l 、ホウ酸 30g/l)1リットルに対して 50g 添加し、更に界面活性剤として第4級パーフルオロアンモニウム塩(商標メガファックF150、大日本インキ株式会社製)を人造黒鉛微粒子 1g に対して 30mg の割合で添加して電解複合メッキ液を調製した。

2) メッキ法

実施例1と同様の動翼、静翼及び試験片を、実施例1と同様にアルカリ脱脂液で脱脂した後、負極として用いて、ニッケルストライクメッキ処理を行った。

【0057】次いで、上記1)の組成の電解ニッケル-黒鉛複合メッキ液を含むメッキ槽を用いて、液温 50°C 、pH4.2、電流密度 2A/dm^2 の条件下にスクリー攪拌しつつ、膜厚が $30\mu\text{m}$ となるまで電解メッキを行って、電解ニッケル-黒鉛複合メッキ皮膜を形成させた。メッキ終了後、水洗して乾燥させた。

【0058】試験片を使用して、黒鉛の共析率(容量%)を求めたところ、15容量%であった。

【0059】上記メッキを行った動翼と静翼を2000 Kwガスタービンのタービン第一段(雰囲気温度1150℃)に設置して、1000時間運転を行った。

【0060】1000時間運転後のメッキした動翼と静翼を切断し、断面を金属顕微鏡で分析したところ、メッキ皮膜によりNi合金基材及びCo合金基材が保護され、酸化スケール層はなく、Ni合金基材及びCo合金基材の酸化劣化はなかった。

【0061】

【実施例7】下記のように無電解メッキを行った。

1) ニッケルストライクメッキ液の調製

以下のような組成を有するメッキ液を調製した。

【0062】

塩化ニッケル 245g/l

塩酸 120g/l

2) 無電解ニッケル-ホウ素メッキ液の調製

以下のような組成を有するメッキ液を調製した。

【0063】

硫酸ニッケル 27g/l

コハク酸ナトリウム 55g/l

塩化アンモニウム 30g/l

ホウ酸 30g/l

ジメチルアミンボラン 3g/l

3) 無電解ニッケル-ホウ素-SiO₂複合メッキ液の調製

SiO₂微粒子(平均粒子径 $1\mu\text{m}$ 、株式会社アドマテックス製)を、上記組成を有する無電解ニッケル-ホウ素メッキ液1リットルに対して 20g 添加し、更に界面活性剤としてドデシルトリメチルアンモニウムクロライド(東京化成株式会社製、試薬特級)をSiO₂微粒子 1g に対して 5mg の割合で添加して無電解複合メッキ液を調製した。

4) メッキ法

実施例1と同様の動翼、静翼及び試験片を、実施例1と同様にアルカリ脱脂液で脱脂した後、負極として用いて、ニッケルストライクメッキ処理を行った。

【0064】次いで、上記2)の組成を有する無電解ニッケル-ホウ素メッキ液を含むメッキ槽を用いて、液温 65°C 、pH6.5の条件下に、スクリー攪拌しつつ、膜厚が $10\mu\text{m}$ となるまで無電解メッキを行って、無電解下地ニッケル-ホウ素メッキ皮膜を形成させた。

【0065】さらに、上記3)の組成を有する無電解ニッケル-ホウ素-SiO₂複合メッキ液を含むメッキ槽を用いて、液温 65°C 、pH6.5の条件下に、スクリー攪拌をしつつ、膜厚が $20\mu\text{m}$ となるまで無電解メッキを行って、無電解ニッケル-ホウ素-SiO₂複合メッキ皮膜を形成させた。メッキ終了後、水洗して乾燥させた。

【0066】試験片を使用して、SiO₂の共析率(容量%)を求めたところ、10容量%であった。

【0067】上記メッキを行った動翼と静翼を2000 Kwガスタービンのタービン第一段(雰囲気温度1150℃)に設置して、1000時間運転を行った。

【0068】1000時間運転後のメッキした動翼と静翼を切断し、断面を金属顕微鏡で分析したところ、メッキ皮膜によりNi合金基材及びCo合金基材が保護され、酸化スケール層はなく、Ni合金基材及びCo合金基材の酸化劣化はなかった。

【0069】

【実施例8】以下のように、無電解メッキを行った。

1) 無電解ニッケル-ホウ素-Al₂O₃複合メッキ液の調製

Al₂O₃微粒子(平均粒子径 $0.9\mu\text{m}$ 、株式会社アドマテックス製)を実施例7と同様の無電解ニッケル-ホ

ウ素メッキ液1リットルに対して20g添加し、更に界面活性剤としてラウリル硫酸ナトリウム（和光純薬株式会社製、試薬特級）を Al_2O_3 微粒子1gに対して10mgの割合で添加して無電解複合メッキ液を調製した。

2) メッキ法

実施例1と同様の動翼、静翼及び試験片を、実施例1と同様にアルカリ脱脂液で脱脂した後、負極として用いて、ニッケルストライクメッキ処理を行った。次いで、実施例7と同様に無電解下地ニッケル-ホウ素メッキ皮膜を形成させた。

【0070】さらに、上記1)の組成を有する無電解ニッケル-ホウ素- Al_2O_3 複合メッキ液を含むメッキ槽を用いて、液温65℃、pH6.5の条件下に、スクリュ-攪拌をしつつ、膜厚が20μmとなるまで無電解メッキを行って、無電解ニッケル-ホウ素- Al_2O_3 複合メッキ皮膜を形成させた。メッキ終了後、水洗して乾燥させた。

【0071】試験片を使用して、 Al_2O_3 の共析率（容量%）を求めたところ、20容量%であった。

【0072】上記メッキを行った動翼と静翼を2000Kwガスタービンのタービン第一段（雰囲気温度1150℃）に設置して、1000時間運転を行った。

【0073】1000時間運転後のメッキした動翼と静翼を切断し、断面を金属顕微鏡で分析したところ、メッキ皮膜によりNi合金基材及びCo合金基材が保護され、酸化スケール層はなく、Ni合金基材及びCo合金基材の酸化劣化はなかった。

【0074】

【実施例9】以下のように、無電解メッキを行った。

1) 無電解ニッケル-ホウ素- Y_2O_3 安定化 ZrO_2 複合メッキ液の調製

Y_2O_3 安定化 ZrO_2 微粒子（ Y_2O_3 8重量%含有、平均粒子径1.0μm、株式会社高純度化学製）を実施例7と同様の無電解ニッケル-ホウ素メッキ液1リットルに対して20g添加し、更に界面活性剤として第4級パーフルオロアンモニウム塩（商標メガファックF150、大日本インキ株式会社製）を Y_2O_3 安定化 ZrO_2 微粒子1gに対して30mgの割合で添加して無電解複合メッキ液を調製した。

2) メッキ法

実施例1と同様の動翼、静翼及び試験片を、実施例1と同様にアルカリ脱脂液で脱脂した後、負極として用いて、ニッケルストライクメッキ処理を行った。次いで、実施例7と同様に無電解下地ニッケル-ホウ素メッキ皮膜を形成させた。

【0075】さらに、上記1)の組成を有する無電解ニッケル-ホウ素- Y_2O_3 安定化 ZrO_2 複合メッキ液を含むメッキ槽を用いて、液温65℃、pH6.5の条件下に、スクリュ-攪拌をしつつ、膜厚が20μmとなるまで無電解メッキを行って、無電解ニッケル-ホウ素- Y

$2O_3$ 安定化 ZrO_2 複合メッキ皮膜を形成させた。メッキ終了後、水洗して乾燥させた。

【0076】試験片を使用して、 Y_2O_3 安定化 ZrO_2 の共析率（容量%）を求めたところ、19容量%であった。

【0077】上記メッキを行った動翼と静翼を2000Kwガスタービンのタービン第一段（雰囲気温度1150℃）に設置して、1000時間運転を行った。

【0078】1000時間運転後のメッキした動翼と静翼を切断し、断面を金属顕微鏡で分析したところ、メッキ皮膜によりNi合金基材及びCo合金基材が保護され、酸化スケール層はなく、Ni合金基材及びCo合金基材の酸化劣化はなかった。

【0079】

【実施例10】1) 無電解ニッケル-ホウ素-SiC複合メッキ液の調製

SiC微粒子（平均粒子径1.0μm、株式会社高純度化学製）を実施例7と同様の無電解ニッケル-ホウ素メッキ液1リットルに対して20g添加し、更に界面活性剤として第4級パーフルオロアンモニウム塩（商標メガファックF150、大日本インキ株式会社製）をSiC微粒子1gに対して30mgの割合で添加して無電解複合メッキ液を調製した。

2) メッキ法

実施例1と同様の動翼、静翼及び試験片を、実施例1と同様にアルカリ脱脂液で脱脂した後、負極として用いて、ニッケルストライクメッキ処理を行った。次いで、実施例7と同様に無電解下地ニッケル-ホウ素メッキ皮膜を形成させた。

【0080】さらに、上記1)の組成を有する無電解ニッケル-ホウ素-SiC複合メッキ液を含むメッキ槽を用いて、液温65℃、pH6.5の条件下に、スクリュ-攪拌をしつつ、膜厚が20μmとなるまで無電解メッキを行って、無電解ニッケル-ホウ素-SiC複合メッキ皮膜を形成させた。メッキ終了後、水洗して乾燥させた。

【0081】試験片を使用して、SiCの共析率（容量%）を求めたところ、19容量%であった。

【0082】上記メッキを行った動翼と静翼を2000Kwガスタービンのタービン第一段（雰囲気温度1150℃）に設置して、1000時間運転を行った。

【0083】1000時間運転後のメッキした動翼と静翼を切断し、断面を金属顕微鏡で分析したところ、メッキ皮膜によりNi合金基材及びCo合金基材が保護され、酸化スケール層はなく、Ni合金基材及びCo合金基材の酸化劣化はなかった。

【0084】

【実施例11】1) 無電解ニッケル-ホウ素-Si₃N₄複合メッキ液の調製

Si₃N₄微粒子（平均粒子径1.0μm、電気化学工業

株式会社製)を実施例7と同様の無電解ニッケル-ホウ素メッキ液1リットルに対して20g添加し、更に界面活性剤としてドデシルトリメチルアンモニウムクロライド(東京化成株式会社製、試薬特級)をSi₃N₄微粒子1gに対して5mgの割合で添加して無電解複合メッキ液を調製した。

2) メッキ法

実施例1と同様の動翼、静翼及び試験片を、実施例1と同様にアルカリ脱脂液で脱脂した後、負極として用いて、ニッケルストライクメッキ処理を行った。次いで、実施例7と同様に無電解下地ニッケル-ホウ素メッキ皮膜を形成させた。

【0085】さらに、上記1)の組成を有する無電解ニッケル-ホウ素-Si₃N₄複合メッキ液を含むメッキ槽を用いて、液温65℃、pH6.5の条件下にスクリュ-攪拌をしつつ、膜厚が20μmとなるまで無電解メッキを行って、無電解ニッケル-ホウ素-Si₃N₄複合メッキ皮膜を形成させた。メッキ終了後、水洗して乾燥させた。

【0086】試験片を使用して、Si₃N₄の共析率(容量%)を求めたところ、16容量%であった。

【0087】上記メッキを行った動翼と静翼を2000Kwガスタービンのタービン第一段(雰囲気温度1150℃)に設置して、1000時間運転を行った。

【0088】1000時間運転後のメッキした動翼と静翼を切断し、断面を金属顕微鏡で分析したところ、メッキ皮膜によりNi合金基材及びCo合金基材が保護され、酸化スケール層はなく、Ni合金基材及びCo合金基材の酸化劣化はなかった。

【0089】

【実施例12】1) 無電解ニッケル-ホウ素-黒鉛複合メッキ液の調製

人造黒鉛微粒子(平均粒子径1.0μm、株式会社エーシー製)を実施例7と同様の無電解ニッケル-ホウ素メッキ液1リットルに対して20g添加し、更に界面活性剤として第4級パーフルオロアンモニウム塩(商標メガファックF150、大日本インキ株式会社製)を人造黒鉛微粒子1gに対して30mgの割合で添加して無電解複合メッキ液を調製した。

2) メッキ法

実施例1と同様の動翼、静翼及び試験片を、実施例1と同様にアルカリ脱脂液で脱脂した後、負極として用いて、ニッケルストライクメッキ処理を行った。次いで、実施例7と同様に無電解下地ニッケル-ホウ素メッキ皮膜を形成させた。

【0090】さらに、上記1)の組成を有する無電解ニッケル-ホウ素-黒鉛複合メッキ液を含むメッキ槽を用いて、液温65℃、pH6.5の条件下にスクリュ-攪拌をしつつ、膜厚が20μmとなるまで無電解メッキを行って、無電解ニッケル-ホウ素-黒鉛複合メッキ皮膜を

形成させた。メッキ終了後、水洗して乾燥させた。

【0091】試験片を使用して、黒鉛の共析率(容量%)を求めたところ、15容量%であった。

【0092】上記メッキを行った動翼と静翼を2000Kwガスタービンのタービン第一段(雰囲気温度1150℃)に設置して、1000時間運転を行った。

【0093】1000時間運転後のメッキした動翼と静翼を切断し、断面を金属顕微鏡で分析したところ、メッキ皮膜によりNi合金基材及びCo合金基材が保護され、酸化スケール層はなく、Ni合金基材及びCo合金基材の酸化劣化はなかった。

【0094】

【実施例13】下記のように無電解メッキを行った。

1) ニッケルストライクメッキ液の調製

以下のような組成を有するメッキ液を調製した。

【0095】

塩化ニッケル 245g/l

塩酸 120g/l

2) 無電解コバルト-ホウ素メッキ液の調製

以下のような組成を有するメッキ液を調製した。

【0096】

硫酸コバルト 29g/l

コハク酸ナトリウム 55g/l

塩化アンモニウム 30g/l

ホウ酸 30g/l

ジメチルアミンボラン 3g/l

3) 無電解コバルト-ホウ素-AI₂O₃複合メッキ液の調製

AI₂O₃微粒子(平均粒子径0.9μm、株式会社アドマテックス製)を、上記組成を有する無電解コバルト-ホウ素メッキ液1リットルに対して20g添加し、更に界面活性剤としてラウリル硫酸ナトリウム(和光純薬株式会社製、試薬特級)をAI₂O₃微粒子1gに対して10mgの割合で添加して無電解複合メッキ液を調製した。

4) メッキ法

実施例1と同様の動翼、静翼及び試験片を、実施例1と同様にアルカリ脱脂液で脱脂した後、負極として用いて、ニッケルストライクメッキ処理を行った。

【0097】次いで、上記2)の組成を有する無電解コバルト-ホウ素メッキ液を含むメッキ槽を用いて、液温65℃、pH6.5の条件下に、スクリュ-攪拌をしつつ、膜厚が10μmとなるまで無電解メッキを行って、無電解下地コバルト-ホウ素メッキ皮膜を形成させた。

【0098】さらに、上記3)の組成を有する無電解コバルト-ホウ素-AI₂O₃複合メッキ液を含むメッキ槽を用いて、液温65℃、pH6.5の条件下に、スクリュ-攪拌をしつつ、膜厚が20μmとなるまで無電解メッキを行って、無電解コバルト-ホウ素-AI₂O₃複合メッキ皮膜を形成させた。メッキ終了後、水洗して乾燥

させた。

【0099】試験片を使用して、 Al_2O_3 の共析率（容量%）を求めたところ、19容量%であった。

【0100】上記メッキを行った動翼と静翼を2000 Kwガスタービンのタービン第一段（雰囲気温度1150℃）に設置して、1000時間運転を行った。

【0101】1000時間運転後のメッキした動翼と静翼を切断し、断面を金属顕微鏡で分析したところ、メッキ皮膜によりNi合金基材及びCo合金基材が保護され、酸化スケール層はなく、Ni合金基材及びCo合金

基材の酸化劣化はなかった。

【0102】

【比較例1】実施例1と同様の動翼と静翼を、メッキを行うことなく2000 Kwガスタービンのタービン第一段（雰囲気温度1150℃）に設置して、1000時間運転を行った。1000時間運転後のメッキを行っていない動翼及び静翼を切断し、断面を金属顕微鏡で分析したところ、いずれも約100ミクロンの酸化スケール層がみられ、動翼のNi合金及び静翼のCo合金が酸化劣化していた。